

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57152435  
PUBLICATION DATE : 20-09-82

APPLICATION DATE : 13-03-81  
APPLICATION NUMBER : 56036269

APPLICANT : MITSUBISHI KEIKINZOKU KOGYO KK;

INVENTOR : SEKI YOSHINORI;

INT.CL. : C22B 21/06

TITLE : PURIFYING METHOD FOR ALUMINUM

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain purified Al by adding B to molten Al contg. Ti, putting a cooling pipe in the molten Al, and feeding a cooling medium to the pipe while relatively rotating the pipe and the molten Al to crystallize Al on the surface of the pipe.

CONSTITUTION: To molten Al contg. Ti is added B is an amount making the atomic ratio to Ti 2~5. B is added as an Al-B mother alloy or a flux contg. B such as potassium borofluoride or sodium borofluoride. A cooling pipe is put in the molten Al, and by feeding a cooling medium to the pipe while relatively rotating the pipe and the molten Al, Al is crystallized on the surface of the pipe. The Al crystallized pipe is then separated from the residual molten Al and heated to melt the crystallized Al. Thus, purified Al is obtd.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57-152435

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 B 21/06

識別記号

庁内整理番号  
7128-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ アルミニウムの純化法

⑯ 特 願 昭56-36269  
⑰ 出 願 昭56(1981)3月13日  
⑱ 発 明 者 橋本高志  
横浜市緑区長津田町2000番地34  
⑲ 発 明 者 川上博

横浜市緑区さつきが丘6番地20  
⑳ 発 明 者 関義則  
横浜市緑区田奈町23番地4  
㉑ 出 願 人 三菱軽金属工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号  
㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

アルミニウムの純化法

2 特許請求の範囲

- (1) ナタンを含む溶融アルミニウムに研素を添加し、その中に冷却管を挿入して冷却管と溶融アルミニウムとを相対的に回転運動させながら、冷却管内に冷却媒体を流通させて冷却管の表面にアルミニウム結晶を晶出させ、次いでアルミニウムの晶出付着している冷却管を残余の溶融アルミニウムから分離することを特徴とするアルミニウムの純化法。
- (2) 溶融アルミニウムに、その中のナタンに対する研素の比が原子比でユーナとなるまで研素を添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルミニウムの純化法。
- (3) 研素をアルミニウム-研素母合金の形で添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載のアルミニウムの純化法。

- (4) 研素を研素を含むフラックスの形で添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載のアルミニウムの純化法。

- (5) アルミニウム結晶が晶出した冷却管を残余の溶融アルミニウムから分離し、次いで加熱して晶出したアルミニウム結晶を融解させることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のアルミニウムの純化法。

3 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウムの純化法に関するものであり、詳しくは分別結晶法によつてアルミニウムを純化する方法に関するものである。

アルミナの溶融塩電解により得られるアルミニウム(一次電解アルミニウム)は、せいぜいスリーナインすなわち99.9%の純度を有するに過ぎないが、市場においては更に高純度のアルミニウムに対する強い要求がある。高純度アルミニウムの製造法としては三層電解法が有名であるが、この方法は多量のエネルギーを消費

するので、エネルギー消費のより少ない方法として分別結晶法が検討されている。例えば特公昭49-5806および特開昭55-89439には、容器に収容した溶融アルミニウムをその表面から冷却してそこに結晶を析出させ、析出した結晶を容器底に沈降させ且つ突き固める方法が開示されている。また、特公昭50-20536には、容器に収容した溶融アルミニウム中に冷却管を挿入して管表面に結晶を析出させ、析出した結晶を剝離させて容器底に沈降させ且つ突き固める方法が開示されている。これらの方法では分配係数がより小さい不純物元素、例えば鉄、珪素などは析出するアルミニウム結晶から排除されて母液中に残留するが、分配係数がより大きい不純物元素は逆にアルミニウム結晶中に濃縮される。このような分配係数がより大きい不純物元素としてはチタン、硼素、バナジウム等がある。これらの中でチタンは、数十ppmの微量でも、アルミニウムの結晶を細かくし、電気伝導率を低下させるなど、アルミニ

ウムの物性に大きな影響を及ぼす。しかし分別結晶法では、上述の如く、チタンは結晶中に濃縮されるので、従来は分別結晶法によりアルミニウムから鉄、珪素等と同時にチタンをも除去することは不可能であつた。

本発明はアルミニウムから鉄、珪素等と同時にチタンを除去することのできる分別結晶法を提供するものである。

本発明によれば、チタンを含む溶融アルミニウムに硼素を添加し、その中に冷却管を挿入して冷却管と溶融アルミニウムとを相対的に回転運動させながら、冷却管内に冷却媒体を流通させて冷却管の表面にアルミニウム結晶を晶出させ、次いでアルミニウムの晶出付着している冷却管を残余の溶融アルミニウムから分離することにより、鉄、珪素およびチタン等を含むアルミニウムからこれらの不純物元素の濃度の減少した高純度のアルミニウムを取得することができる。

本発明をさらに詳細に説明すると、本発明は

- 3 -

アルミニウムの純化に広く適用できるが、通常は99.9%以上、特に99.9%以上の純度を有する純度の良い一次地金を、さらに高純度化するのに好適に適用される。

本発明によれば、先ず容器に収容された溶融アルミニウムが用意される。容器は溶融アルミニウムを汚染しない材料、例えば黒鉛で構成する。容器の周壁から放熱があると、壁面上にアルミニウム結晶が析出して本発明方法による純化操作を妨害するので、容器の周壁は断熱構造とするか、又は容器を周壁から加熱して壁面上に結晶が析出しないようにする。

溶融アルミニウムには硼素を添加して、アルミニウム中のチタンを $TiB_2$ として晶出させる。硼素は通常、溶融アルミニウム中のチタンに対する硼素の量が化学量論量以上となるように添加する。好ましくはチタンに対する硼素の比が原子比で2〜3となるように硼素を添加する。硼素は通常、アルミニウム-硼素母合金または硼弗化カリや硼弗化ソーダ等の硼素を含むフラ

- 4 -

ックスとして添加する。硼素-アルミニウム母合金としては通常1〜5(重量)%の硼素を含むものが用いられる。

本発明方法における分別晶出操作は、上記の硼素を添加した溶融アルミニウム中に冷却管を挿入し、冷却管を回転させながら、冷却管内に冷却媒体を流通させることにより行なわれる。所望ならば、冷却管の代りに溶融アルミニウムを収容した容器を回転させたり、電磁力により溶融アルミニウムを回転させてもよい。冷却管も黒鉛等の溶融アルミニウムを汚染しない材料で構成する。冷却管はその内部に冷却媒体を流通させるため、通常、二重管となつている。冷却媒体の流通により、冷却管の管壁を通して溶融アルミニウムから熱が抽出され、その結果、管壁上にアルミニウムが結晶となつて析出し、アルミニウム凝固塊が生成する。他の条件が一定ならば、冷却管の単位表面積当りの熱の抽出速度が大きいほど、金属凝固塊の生成速度は大きくなるが、凝固塊の純度は逆に低下する。

生成する凝固塊の純度は、また冷却管と溶融アルミニウムとの相対運動の大きさにも依存し、冷却管を回転させる場合には一般に冷却管の周速度が大きいほど凝固塊の純度が向上する。従つて通常は $5\text{ m/s}$ 以上、好ましくは $10\text{ m/s}$ 以上以上の周速度で冷却管を回転させる。

冷却管と溶融アルミニウムとを回転運動させながら凝固塊を生成させることにより凝固塊の純度が向上する理由はつぎのように推定される。すなわち、静止状態の場合には、溶融アルミニウムからのアルミニウム結晶の成長は一般に冷却管に対して垂直に進行する。この際、凝固の進行に伴つて、凝固塊は次第に樹枝状の形をとる。結晶成長に際して排除された鉄、珪素などの分配係数が1より小さい不純物は、樹枝状晶の横方向の裂縫中に濃縮される。最後にこの残液は樹枝状晶の隙間に閉じ込められたままに凝固を完了する。したがつて、樹枝状晶自体は純化されていても、凝固塊全体としては純化が生じ難い。これに対し、回転運動を与えながら冷

却した場合には、冷却面に垂直に進行する結晶の成長面が平滑となり、樹枝状の突出は殆んど生じなくなる。したがつて、鉄、珪素などの不純物が濃縮された残液が結晶間に閉じ込められることが少ない。また、結晶の成長に際し、これらの不純物は平滑な成長面の前方に排出されるが、溶融アルミニウムは凝固塊に対して流動しているため、排出された不純物は成長面近傍に濃縮されることなく直ちに溶融アルミニウム全体に拡散する。これらの理由により、凝固塊が全体として良く純化されるものと考えられる。なお、回転運動を与えながら冷却した場合に結晶が樹枝状に成長しないことは、凝固塊を切断して組織を観察してもデンドライト状の痕跡が殆んど認められないことから確認される。

また、溶融アルミニウム中のチタンは、添加された硼素と反応して $\text{TiB}_2$ の固体粒子に変化する。従つて溶融アルミニウム中の遊離のチタン濃度が低下するので、アルミニウム結晶の生成に際し結晶中に取り込まれるチタンの量が減

- 7 -

少する。さらに生成した $\text{TiB}_2$ 粒子は溶融アルミニウムより比重が大きいので、冷却管の回転運動に伴う遠心力は、冷却管上の凝固塊の近傍の $\text{TiB}_2$ 粒子を溶融アルミニウム中に移動させるように作用する。従つて凝固塊中に取り込まれるチタンの量は更に減少する。

冷却管上の凝固塊の生成量は、凝固塊に要求される純度により決定される。一般の分別結晶法と同じく、本発明方法においても、凝固塊は成長するにつれて純度が低下して行く。所定量の凝固塊が冷却管上に生成したならば、冷却管を引上げて残余の溶融アルミニウムから分離する。次いで凝固塊を冷却管から取除くために、加熱して凝固塊を溶融させる。

本発明によれば、溶融アルミニウムから鉄、珪素等の分配係数が1より小さい不純物に加え、チタンをも同時に除去することができる。

次に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

- 8 -

#### 実施例1

表1に示した不純物組成の一次電解アルミニウム $430\text{ g}$ を黒鉛のつぼ中で溶解し、これに硼素3(重量)を含むアルミニウム-硼素母合金 $2.9\text{ g}$ を添加した。アルミニウム中に初めから存在する硼素と合せると、チタンに対し原子比で3.2倍の硼素が溶融アルミニウム中に存在することになる。

この溶融アルミニウムを $662\sim 663^\circ\text{C}$ に保持し、この中へ直径 $30\text{ mm}$ の黒鉛製冷却管を挿入し、 $200\text{ rpm}$ で回転させながら管内に窒素の流量を $50\text{ L/min}$ の流量で流通させた。 $15$ 分後に冷却管を溶融アルミニウムから引上げたところ、 $430\text{ g}$ のアルミニウム凝固塊が付着していた。この凝固塊および残余の溶融アルミニウムの不純物組成を分析し、表1の結果を得た。

- 9 -

-187-

- 10 -

表 /

試料	不純物含量 ( ppm )				
	Si	Fe	Mg	Ti	B
一次電解アルミニウム	25.5	3.3	13.2	6.7	1.3
酸 固 塊	84	80	4.3	0.00	6.6
残 留 母 液	34.5	46.5	16.5	2.0 <sup>*1</sup>	36.0

\*1 残留母液の表層部から分析試料を採取したので、生成した  $TiB_2$  が含まれることが少なかつたものと考えられる。

特許出願人 三菱軽金属工業株式会社

代理人 弁護士 長谷川

氏名

BEST AVAILABLE COPY